

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：17104

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24850015

研究課題名(和文)無機ナノシートと高分子微粒子からなる動的液晶性薄膜のソフト界面への創製

研究課題名(英文) Investigation on Dynamic Membrane of Inorganic Nanosheet/Polymer Particel at Soft Interfaces

研究代表者

毛利 恵美子 (Mouri, Emiko)

九州工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60380721

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円、(間接経費) 660,000円

研究成果の概要(和文)：層状の無機結晶を1枚ずつ剥離すると、無機ナノシートが得られる。1枚の無機ナノシートの面内は無機結晶と同じ結晶構造を有するが、高い形状異方性により、1枚1枚は非常に柔らかいと推定される。本研究では、1枚のナノシートが液体中でどのような構造をとっているかということ进行调查し、散乱法から得られる液中での構造と、顕微鏡法により得られる乾燥状態での構造を比較した。その結果、多くの場合において、液中での向きナノシートから得られる散乱情報は、偏長楕円体モデルにより再現できることが明らかになった。これは、液中と乾燥状態での形状が大きく異なっていることを示唆する結果である。

研究成果の概要(英文)：Inorganic nanosheet is obtained by exfoliation of layered inorganic crystal. Structure of inorganic nanosheet in liquid would not be same as the one in dried state because of the soft nature of the nanosheet due to the high anisotropic ratio. We investigated the structure of a nanosheet in situ by dynamic light scattering and depolarized dynamic light scattering and we found that the most of the data can be reproduced by prolate model. The result suggests that the structure of the nanosheet in liquid is thoroughly different from the one in dried state.

研究分野：材料化学

科研費の分科・細目：高分子・繊維材料

キーワード：無機ナノシート コロイド 液晶 光散乱 形状異方性

## 1. 研究開始当初の背景

無機ナノシートは、無機層状結晶を剥離して得られる、形状異方性の極めて高いシート状粒子である。高い形状異方性により発現する無機ナノシートの液晶性と、高分子微粒子の単分散性、その形状および表面修飾の多様性を利用して、ソフトな界面（気水界面または油水界面）という限定された場に流動的薄膜系を構築することを計画した。この薄膜系は、流動性・非対称性という観点から、生体膜に似た機能を発現するとともに、無機物特有の剛直さ・機能性も併せ持つことが予想される。さらに、ナノシート特有の異方性の高い構造（数ナノから数十マイクロオーダー）をもつ。このような物質を用いて流動性をもつ薄膜系を構築すれば、これまで数多く研究されてきた二分子膜、高分子膜等には見られない構造・機能を有する可能性があるため、本研究を遂行することを計画した。

## 2. 研究の目的

当初、ナノシートと微粒子からなる薄膜系を気水界面上に構築し、共焦点顕微鏡により評価することを計画していたが、所属施設所有の共焦点顕微鏡特性により、気水界面近傍を観察することが困難であることが判明した。一方、無機ナノシートに関する研究を開始したところ、無機ナノシート分散液中におけるナノシート構造という最も基本的な情報が、一般的に明らかになっていないことが判明した。層状無機結晶を剥離して得られる無機ナノシートは、その厚みが1 nm程度と非常に薄く、ナノシートの形状は柔軟に変化しうることが想定される。しかしながら、ナノシートの形状の評価は、TEM、AFM等乾燥状態で行われることが多く、分散液中でのナノシートの形状の評価方法は確立されていない。本研究では、液中でのナノシートの構造体構築を目指しており、液中におけるナノシート形状に関する情報は、最も基礎的情報の一つであると考え、その構造の解明を第一段

階の目標として以下の実験を行った。

## 3. 研究の方法

初年度は、ニオブ酸ナノシートを調製し、超音波照射時間により、平均粒径の異なる5種の試料を準備した。これらの試料に対して、動的光散乱測定を行いその粒径を評価した。さらに、次年度には、新たに偏光板を組み込んだ光散乱装置を設置し、散乱測定を行うことにより、ナノシートの分散液中での形状を評価した。これは、一般的な動的光散乱法では、異方性をもつ粒子の形状を評価することが困難であるためである。TEMにより得られる、乾燥時の形状と、液中での形状を比較することにより、ナノシートの柔軟性を評価することができると考えられる。

## 4. 研究成果

一般的な動的光散乱測定法を用いて評価した場合、比較的粒径の小さい試料3種については、粒径を見積もることが可能であったが、粒径の大きい試料については、散乱角度毎に異なる拡散係数が得られ、粒径を評価することができなかった。TEM観察から得られる乾燥時のナノシートの粒径と、光散乱測定から得られる粒径を比較したところ、これら2つの値には比例関係が見られ、光散乱測定で得られる値が300 nm程度小さいという結果が得られた。光散乱で得られた結果は、水中でのナノシートの構造を反映したものと考えられる。

2年目には、光散乱装置に偏光板を組み込み、偏光解消動的光散乱測定を同じ試料に対して行った。これは、上記のような一般的な動的光散乱法では、異方性をもつ粒子の形状を評価することが原理的に困難であるためである。大きさの異なる無機ナノシート数種に対して測定を行い、測定により得られた2つの拡散係数（並進拡散係数、回転拡散係数）から、いくつかのモデルを用いてfittingを行い、形状を評価した。その結果、多くの場合

において、偏長楕円体により拡散係数を再現することができることを確認した。乾燥したナノシートの形状から推測されるモデルは、扁平楕円体（あるいは円盤）であるが、少なくとも扁平楕円体モデルでは2つの拡散係数を再現することができなかった。このことは、無機ナノシートが、水溶液中では乾燥時に観察されるような板状ではなく、変形している可能性を示唆しており、無機ナノシートの柔軟さを反映している可能性があると考えている。しかしながら、本測定は、拡散係数の微妙な差異が、fitting結果を左右することから、より詳細な検討が必要であり、その他の測定法と合わせて今後検討する予定である。

本研究により、これまで明らかにならなかった希薄溶液中における無機ナノシートの構造の描像がある程度明らかになったと考えられ、今後その他のナノシート系を調査することにより2次元高分子系あるいはシート状コロイド系における構造の普遍性を明らかにしたいと考えている。さらに、このような柔軟な構造を活かした複合体を構築することを今後の目標としている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### 〔雑誌論文〕(計8件)

- (1) 柔らかい界面上の柔らかい膜の科学  
～末端をコロイド微粒子に固定した  
高分子鎖の自由界面での挙動～  
毛利 恵美子 *C&I Commun* 39, 2014,  
29-31. 査読有
- (2) Multiphase coexistence and  
destabilization of liquid crystalline binary  
nanosheet colloids of titanate and clay  
Teruyuki Nakato, Yoshie  
Yamashita, Emiko Mouri, Kazuyuki  
Kuroda *Soft Matter* 10, 2014,  
3161-3165. 査読有
- (3) Panoramic organization of anisotropic  
colloidal structures from photofunctional  
inorganic nanosheet liquid crystals  
Teruyuki Nakato, Yoshihiro Nono,

Emiko Mouri, Munetaka Nakata *Phys.  
Chem. Chem. Phys.* 16, 2014, 955-962.  
査読有

- (4) Behavior of Polymer Chains Grafted  
from Latex Particles at Soft Interfaces  
Emiko Mouri, Hayami Sakamori, Kohji  
Yoshinaga, Teruyuki Nakato *Colloid and  
Polymer Science* 292, 2014, 547-555.  
査読有
- (5) Decomposition of a cyanine dye in  
binary nanosheet colloids of  
photocatalytically active niobate and  
inert clay T. Nakato, S. Inoue, Y.  
Hiraragi, J. Sugawara, E. Mouri, H.  
Aritani *Journal of Materials Science* 49,  
2014, 915-922. 査読有
- (6) Effects of clay-water interface on the  
photoinduced electron transfer from  
ruthenium-bipyridyl complex to  
methylviologen T. Nakato, S. Watanabe,  
T. Fujita, E. Mouri *Clay Science* 17,  
2013, 21-30. 査読有
- (7) 半導体ナノシート液晶  
中戸 晃之, 毛利 恵美子 *未来材料*  
12, 2012, 10-15. 査読有
- (8) Pickering Emulsions Prepared by  
Layered Niobate  $K_4Nb_6O_{17}$  Intercalated  
with Organic Cations and Photocatalytic  
Dye Decomposition in the Emulsions  
T. Nakato, T. Nakato, H. Ueda, S.  
Hashimoto, R. Terao, M. Kameyama, E.  
Mouri *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4,  
2012, 44338-4347. 査読有

##### 〔学会発表〕(計6件)

- (1) Polymer Chains Grafted from Latex  
Particles at Soft Interfaces  
Emiko Mouri, Hayami Sakamori, Kohji  
Yoshinaga, Teruyuki Nakato  
Japan-Taiwan Joint Workshop on  
Nanospace Materials  
福岡工業大学 2014年3月11～12日
- (2) 外場印加による酸化物ナノシート液  
晶の階層的マクロ組織化 毛利 恵美  
子、南野 佳宏、中戸 晃之 第64回  
コロイドおよび界面化学討論会  
2013年9月18～20日 名古屋工業大  
学
- (3) ソフト界面で形成する高分子グラフト  
微粒子膜の構造と物性 毛利 恵美子  
三重大 川口研究室 セミナー 2013  
年7月16日
- (4) 有機修飾した層状ニオブ酸塩を用い

た Pickering エマルションの調製と  
その光触媒作用 毛利 恵美子、上田  
裕晃、寺尾 亮佑、中戸 晃之 第6  
2回高分子学会年次大会 2013年5  
月29～31日 京都国際会議場

(5) Pickering emulsions prepared by layered  
niobate intercalated with organic cations  
and photocatalytic dye decomposition in  
the emulsions Emiko Mouri, Hiroaki  
Ueda, Ryosuke Terao, Teruyuki Nakato  
World Congress on Oleo Science 2012  
(WCOS2012) 2012年9月30日～2012年  
10月04日アルカス佐世保

(6) 半導体ナノシート液晶の外場による  
構造制御 毛利 恵美子、南野 佳宏、  
中戸 晃之 第二回ソフトマター研  
究会2012年9月24～26日 九州大学  
西新プラザ

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

九州工業大学の研究者

<http://www.kyutech.ac.jp/professors/tobata/t4/t4-3/entry-518.html>

九州工業大学 集合体化学研究室ホームページ

<http://www.che.kyutech.ac.jp/chem28/chem28.html>

(

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

九州工業大学大学院工学研究院物質工  
学研究系、助教

毛利 恵美子 (MOURI, Emiko)

研究者番号：60380721